ÜBER DAS VERMEINTLICHE

CHLORTRIOXYD.

EIN BEITRAG

ZUR

KENNTNISS DER SAUERSTOFFVERBINDUNGEN DES CHLORS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

KARL GARZAROLLI EDLEN VON THURNLACKH

AUS STEYR (OBEROESTERREICH).

GRAZ.

DRUCK UND VERLAG VON LEYKAM-JOSEFSTHAL.

1881.

ÜBER DAS VERMEINTLICHE

CHLORTRIOXYD.

EIN BEITRAG

ZUR

KENNTNISS DER SAUERSTOFFVERBINDUNGEN DES CHLORS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

KARL GARZAROLLI EDLEN VON THURNLACKH

AUS STEYR (OBEROESTERREICH).

GRAZ.

DRUCK UND VERLAG VON LEYKAM-JOSEFSTHAL.

1881.

Von den bis jetzt vorliegenden Arbeiten über angebliche chlorige Säure befassen sich nur zwei mit der Feststellung der Zusammensetzung dieses Körpers, es sind dies die Arbeiten von Millon [1]) und von Brandau.

Ersterer erhielt bei der Zerlegung der Unterchlorsäure und des Euchlorins (Chlorochlorsäure, ein Gemenge von Unterchlorsäure und Chlor) mit kaustischem Kali neben Kaliumchlorat und Chlorkalium ein zerfliessliches Salz, das mit Silbernitrat einen in kaltem Wasser unlöslichen, in heissem aber löslichen Niederschlag gab.

Das aus siedendem Wasser krystallisirte Salz besass die Zusammensetzung $AgClO_2$. Ein analog zusammengesetztes Bleisalz stellte er bald nachher dar. Die diesen Salzen zu Grunde liegende Säure nannte er (Millon) chlorige Säure.

Später gelang es demselben auch durch Reduction der Chlorsäure mit verschiedenen Agentien ein Gas zu erhalten, das er für das Anhydrid der chlorigen Säure hielt.

Es soll beim gelinden Erwärmen von Kaliumchlorat und Salpetersäure mit Arsentrioxyd, Stärke, Zucker, Gummi, Harnstoff, Fibrin, Fetten u. s. w. durch geringe Mengen Unterchlorsäure verunreinigt, im reinen Zustande durch Zersetzung von Chloriten mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden.

Millon ermittelte die Zusammensetzung des Gases, indem er es gut getrocknet in eine mit metallischem Kupfer gefüllte, auf eine Länge von 7—8 Cm. erhitzte Röhre leitete.

Der so ermittelte Chlorgehalt des Gases betrug 60·15%.

Den Sauerstoffgehalt des Gases scheint Millon nicht bestimmt zu haben, wenigstens hat er darüber keine Angaben gemacht.

Die oben angeführte Methode der Untersuchung könnte bei Berücksichtigung der Sauerstoffbestimmung allerdings zur Ermittelung der Zusammensetzung von Sauerstoffverbindungen des Chlors benützt werden. Bei ganz reinen Gasen könnte man in diesem Falle sogar mit nichtgemessenen Mengen operiren.

[1]) Annal. de chimie et de phys. III. S. T. VII., pag. 298. Im Auszuge Annalen 46, 281.

Vernachlässigt man hingegen die Sauerstoffbestimmung, so muss man stets eine bestimmte Gasmenge der Zersetzung unterwerfen.

Ob und wie Millon das Gas gemessen, in welcher Weise er es in die Zersetzungsröhre brachte u. s. w., alle diese Umstände sind unbekannt.

Millon selbst ist schon die grosse Aehnlichkeit der chlorigen Säure mit der Chlorochlorsäure ($x\,Cl\,O_2 + y\,Cl$; $x \lesseqgtr y$) aufgefallen, wie aus den folgenden Stellen seiner Abhandlung hervorgeht:

„Die chlorigsauren Verbindungen sind ziemlich schwer zu unterscheiden von einem Gemenge von chlorsaurem Salz und Chlorür, das durch Einwirkung einer stärkeren Säure in der That ein Gemenge von Chlor und Chlorochlorsäure entwickelt; letztere Säure stimmt nun fast in ihrem ganzen Verhalten mit der chlorigen Säure überein.

Die Unterchlorsäure unterscheidet sich von der chlorigen Säure durch die Bildung von chlorsaurem Salz bei Gegenwart von Basen. Die Chlorochlorsäure unterscheidet sich durch das Verhältnis an gebildetem chlorsauren Salz, welches doppelt so gross ist und die geringere Menge von chlorigsaurem Kali. Die Auflösungen der drei Verbindungen lassen sich nur durch die Analyse erkennen u. s. w.“

Da nach Millons Ansicht die Reduction der Chlorsäure durch die salpetrige Säure erfolgt, so beruhen auch alle seine Methoden zur Darstellung der vermeintlichen chlorigen Säure darauf, die Salpetersäure bei Gegenwart von Kaliumchlorat mit reducirenden Agentien zu behandeln.

Diese Anschauung setzt voraus, dass die Salpetersäure hiebei stets regenerirt wird; demnach müsste eine verhältnismässig geringe Menge derselben genügen um aus grossen Mengen von Kaliumchlorat und etwa Arsentrioxyd die sogenannte chlorige Säure zu bilden.

Der Vorgang könnte übrigens einfacher so erklärt werden, dass die durch Salpetersäure freigewordene Chlorsäure durch die Reductionsmittel in chlorige Säure übergeführt wird.

Für diese Auffassung spricht wenigstens der Umstand, dass ein Gemisch von Kaliumchlorat, arseniger Säure und verdünnter Schwefelsäure dasselbe Gas entwickelt.

Eine eingehende Untersuchung des vermeintlichen Chlortrioxydes ist erst sechs und zwanzig Jahre später [1]), durch Carius veranlasst, von Brandau vorgenommen worden.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. 151, 340

Das aus Kaliumchlorat, Benzolschwefelsäure und verdünnter Schwefelsäure erhaltene Gas wurde durch starke Abkühlung condensirt. Die Eigenschaften des so von Brandau erhaltenen Körpers stimmen übrigens fast vollständig mit jenen der Unterchlorsäure überein.

Nach Brandau soll der Siedepunkt der frisch bereiteten Substanz „wenig über 0°C" liegen, nach mehrtägigen Aufbewahren jedoch auf 8°—9°C (b = 745 mm) steigen.

Er erklärt sich diese Erscheinung durch die Annahme, dass der condensirten Substanz Unterchlorsäure beigemengt sei, „deren Menge anfangs offenbar nur sehr gering ist, aber beim Aufbewahren allmälig durch Zersetzung der chlorigen Säure vergrössert wird."

Brandau nahm den Siedepunkt der Unterchlorsäure nach Millons Angabe bei 20°C an und schloss aus dem Siedepunkte seiner Substanz (8—9°C), „dass sie wohl der Hauptsache nach chlorige Säure war."

Erst in neuerer Zeit[1]) wurde der Siedepunkt der Unterchlorsäure genauer bestimmt und bei 9·9°C (b = 730·9) gefunden, also bei einer Temperatur, die nur sehr wenig verschieden ist von jener, welche Brandau als Siedetemperatur von einige Zeit aufbewahrter chloriger Säure angibt.

Die Analyse der sogenannten chlorigen Säure führte Brandau in der Weise aus, dass er Lösungen von bekanntem Volumen nach Bunsens Methode titrirte, andererseits den Chlorgehalt derselben nach erfolgter Reduction mittelst schwefeliger oder salpetriger Säure durch Fällung bestimmte.

Brandau gibt an, dass die zur Analyse zu verwendende Lösung durch Einleiten des aus frisch condensirter tropfbarer chloriger Säure bei 0° — 8°C entwickelten Gases in Wasser dargestellt und sofort untersucht werden müsse. Zur Reduction sei salpetrige Säure zu verwenden.

Bei Ausserachtlassung dieser Bedingungen erhalte man bei den Jodtitrirungen stets grössere Zahlen für den Gehalt an chloriger Säure, als jene es sind, die aus den Chlorbestimmungen resultiren; der Sauerstoffgehalt würde also grösser gefunden als dem Verhältniss $Cl_2 : O_3$ entspricht.

Bei zwei Analysen erhielt Brandau indess Zahlen, die für die Formel $Cl_2 O_3$ stimmen.

Abgesehen davon, dass die Verflüssigung des Gases keine genügende Bürgschaft für die vollkommene Reinheit desselben bietet, da Chlor mit condensirt werden kann, so wäre auch die durch ihre

[1]) Pebal, Annalen 177. 1; Schacherl Annalen 204, 68.

Eleganz und vielseitige Anwendbarkeit ausgezeichnete Bunsen'sche Titrirmethode in diesem speciellen Falle nicht anwendbar, wenn das Gas (wie ich vermuthete) ClO_2 war, denn Cohn[1]) hat durch eine sehr grosse Anzahl von Versuchen dargethan, dass die Jodtitrirung sich für die Analyse dieser Substanz nicht eignet, indem dieselbe für den Sauerstoff im Verhältniss zum Chlor zu kleine Zahlen liefert.

Die von Brandau vorgenommene indirecte Bestimmung des specifischen Gewichtes seiner chlorigen Säure, die auf der Absorption eines gemessenen Volumens des Gases durch Jodkaliumlösung und Bestimmung des ausgeschiedenen Jodes beruht, kann demnach ebenfalls nicht als beweisend für die Formel Cl_2O_3 angesehen werden.

Desshalb sollten in der weiteren Fortsetzung der von Professor v. Pebal (1875) wieder aufgenommenen Untersuchung der Oxyde des Chlors auch die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Chlortrioxydes einem erneuten Studium unterworfen werden.

Methode der Untersuchung.

Die nach Millon und Schiel dargestellte sogenannte chlorige Säure soll nach Brandau's Angaben durch verhältnissmässig bedeutende Mengen Chlor verunreinigt sein. Seine Untersuchungsmethode ist für solche Gase unzulässig, da sie nicht zu entscheiden gestattet, wie viel von dem Chlor chemisch gebunden, wie viel beigemengt ist.

Bestimmt man dagegen in dem Gase nebst Chlor und Sauerstoff auch noch die Ausdehnung, welche dasselbe bei seiner Zersetzung erfährt, so sind alle Elemente gegeben um die Zusammensetzung desselben ermitteln zu können.

Dieses schon von Anderen bei der Analyse des Chlormonoxydes und Chlordioxydes befolgte Princip war im vorliegenden Falle auch desshalb von grossem Werthe, weil die entwickelten Gase direct untersucht werden konnten und daher die immerhin lästige Condensation derselben entfiel. Ich befolgte bei der Untersuchung des fraglichen Gases mit einigen Abänderungen die von Professor v. Pebal in seinen „Untersuchungen über Unterchlorsäure und Euchlorin"[2]) angegebene Methode.

Das im Kolben *A Fig. 1:* entwickelte Gas gelangte durch den Waschapparat *a* und die Chlorcalciumröhre *b* in die in einem Bade befindliche Explosionsröhre *B*. Es ist dies ein an beiden Enden mit angeschmolzenen, sehr starken und gut eingeschliffenen Hähnen versehenes

[1]) Journal für prakt. Chem. 83, 53.

[2]) Annalen Chem.-Pharm. 177, 1.

Glasrohr, dessen Wandstärke $2-3^{mm}$ beträgt und das eine Capacität von etwa 40 Cc besitzt. Dasselbe ist mittelst eines paraffinirten Kautschukschlauches mit der Absorptionsröhre *C* verbunden. Um das Gas möglichst luftfrei zu erhalten, wurde es stets $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden durch den Apparat geleitet.

Nach dem Schliessen der Hähne *c, d, e, f* wurde die Temperatur des Wassers in den Bädern *D* und D_1 und der Luftdruck bestimmt, die Explosionsröhre wurde sodann aus dem Wasserbad entfernt, gut abgetrocknet, in ein Drahtnetz eingewickelt und mit einer Gasflamme schwach erwärmt.

Die erfolgte Zersetzung gibt sich durch die Aenderung der Farbe des Gases kund.

Nach dem Erkalten der Explosionsröhre wird dieselbe in einen grossen mit Wasser gefüllten Cylinder gebracht, in den auch ein in eine Röhre von denselben Dimensionen eingeschlossenes Thermometer eingesenkt wird. Mittelst einer Rührvorrichtung wird das Wasser so lange bewegt, bis das Thermometer constante Temperatur anzeigt. Explosionsrohr und Thermometer werden nun zu gleicher Zeit aus dem Wasser entfernt.[1])

Das calibrirte Röhrenstück *i* des Explosionsrohres wird mit Kochsalzlösung gefüllt und nun mittelst eines kurzen Kautschukschlauches mit dem ebenfalls calibrirten Endstücke *h* der Messröhre *E*, die sich in einem hohen mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Cylinder befindet so verbunden, dass beide Glasröhrchen aneinderstossen. *Fig. 2.*

Man öffnet zuerst den Hahn *g*, sodann *c*, hebt die Röhe einige Centimeter aus der Flüssigkeit heraus und lässt durch Oeffnen des Hahnes *d* einen Tropfen Wasser in die Röhre einfliessen, senkt sodann die Messröhre in das Niveau, liest an der Theilung derselben das Gasvolum und an dem in der Nähe befindlichen Thermometer die Temperatur ab und schliesst nun den Hahn *c*.

Man lässt, nachdem die Messröhre abgezogen worden ist, mittelst einer Hahnpipette Jodkaliumlösung in die Röhre *B* eintreten, schüttelt dieselbe einigemale und verbindet nun das Ende *c* derselben mit der Druckröhre *G*, das andere Ende *d* mit einer aus einem Thermometerrohr verfertigten Gasleitungsröhre. *Fig. 3.* Durch successives Oeffnen der Hähne *K, c, d* kann der Sauerstoff in eine Messröhre gepresst werden. Ist

[1]) Um Temperaturerhöhung zu vermeiden, darf das Eplosionsrohr nur an den Enden angefasst werden.

dem Sauerstoff Kohlensäure beigemengt, so wird dieselbe durch Kalilauge entfernt, die Messung des Gases jedoch wieder über Wasser vorgenommen.

Der Inhalt der Explosionsröhre wird mit der beim Auffangen des Sauerstoffes verwendeten Wassermenge vereinigt und der Jodgehalt nach Bunsen's Methode bestimmt.

In die Absorptionsröhre lässt man ein Gemisch von gleichen Theilen Jodkaliumlösung und Kalilauge (1·2) eintreten, beschleunigt die Absorption durch kräftiges Schütteln und lässt durch einen der Hähne (dessen Endstück früher mit Wasser gefüllt werden muss) Wasser in die Röhre eindringen.

Das rückständige Gas wird in der schon angegebenen Weise in eine sehr enge, in Zehntel-Cubikcentimeter getheilte Messröhre übergeführt.

Versuchsresultate.

I. Gas dargestellt nach Schiel.

1.

100 Gr. Kaliumchlorat, 40 Gr. Zucker, 150 Gr. Salpetersäure (1·33) und 150 Gr. Wasser wurden in einem ziemlich starkwandigen Kolben im Wasserbade allmälig auf 50° erwärmt und diese Temperatur während der Dauer des Versuches constant erhalten, da bei höherer Temperatur freier Sauerstoff auftritt.

Nach dreistündigem Durchleiten des Gases durch die Röhren wurden die Hähne geschlossen.

In den folgenden Zusammenstellungen bedeuten:

Up. das nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr mit dem Sauerstoff zurückgebliebene unabsorbirbare Gas,

U die Gesammtmenge des letzteren.

Direct konnten nur jene Sauerstoff- und Chlormengen bestimmt werden, welche im Explosionsrohr nach der Messung der Ausdehnung verblieben; mit Zuhilfenahme des bekannten Volumens der letzteren wurden die Gesammtmengen von Chlor und Sauerstoff berechnet.

Temperatur des Wassers beim Schliessen der Hähne des Explosionsrohrs: 15·7°C., des Absorptionsrohrs: 15·6°C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760^{mm} Druck.
1. Anfangsvolumen (trocken) . . .	30·19	739·7	15·7°	36·07
2. Nach der Explosion (feucht) . .	47·44	739·7	9·7	44·05
3. Volumen des nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebenen O + Up (feucht)	15·15	739·7	11·5	13·95
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Cl = 0·026101 gr.	—	—	—	8·23
5. Gesammtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	16·51
6. Gesammtmenge des Chlors . . .	—	—	—	9·97
Absorptionsversuch.				
7. Anfangsvolumen (trocken) . . .	36·12	739·7	15·6	33·26
8. U (feucht)	0· 6	739·7	10·9	0.55
9. U in 36·07 Cc (red.)	—	—	—	0·60
Ausdehnung: 7·98 Cc.				

Volumen des Sauerstoffes aus 4 und 9 berechnet: 15·91 Cc.
Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 1·99.

2.

Am folgenden Tage wurde dieselbe Mischung, welche zur Herstellung des im Versuche I. verwendeten Gases gedient hatte, wieder etwa 3 Stunden erwärmt und das hiebei entweichende Gas der Analyse unterworfen.

Temperatur des Wassers beim Schliessen der Hähne des Explosionsrohrs: 15·1°C, des Absorptionsrohrs: 15·1°C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760^{mm} Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) . . .	39·19	740.3	15·1°	36·18
2. Nach der Explosion (feucht) . .	45·94	740.3	9·7	42·69
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Eplosionsrohr zurückgeblieben. O + Up (feucht)	13.2	739·8	11·4	12.17
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Cl = 0·028617 Gr.	—	—	—	9·03

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760mm Druck.
5. Gesammtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	14·26
6. Gesammtmenge des Chlors . . .	—	—	—	10·58
Absorptionsversuch.				
7. Anfangsvolumen trocken	36·12	740·3	15·1	33·34
8. U feucht	0·55	740.3	11·1	0·51
9. U in 36·18 Cc (red.)	—	—	—	0.56
Ausdehnung: 6·51 Cc.				

Volumen des freigewordenen Sauerstoffes (aus 4 und 9): 13·70 Cc.

Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 2·10.

II. Gas dargestellt nach den Methoden von Millon.

a) Unter Anwendung von Weinsäure.

1.

Die zur Entwickelung des Gases dienende Mischung bestand aus 100 Gr. Kaliumchlorat, 25 Gr. Weinsäure, 150 Gr. Salpetersäure (1·33) und 200 Gr. Wasser. Die Temperatur des Wasserbades war constant 50°C.

Dauer der Gasentwickelung: 3½ Stunden.

Temperatur des Wassers beim Schliessen der Hähne des Explosionsrohrs: 14·9°C, des Absorptionsrohrs: 14·0°C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760mm Druck.
1. Anfangsvolumen (trocken) . . .	39·19	728·6	14·9°	35·63
2. Nach der Explosion (feucht) . .	45·89	728·6	10·4	41·84
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener O + Up (feucht)	12·4	729·4	11·2	11·28
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Chlor = 0.01761 Gr.	—	—	—	5·56
5. Gesammtmenge des freigewordenen Sauerstoffes + U	—	—	—	13·20
6. Gesammtmenge des Chlors . . .	—	—	—	6·51

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760mm Druck.
Absorptionsversuch.				
7. Anfangsvolumen trocken	36·12	728·6	14·0	32.94
8. U feucht	0.5	728·6	11·2	0.46
9. U in 35·63 Cc (red.)	—	—	—	0·50
Ausdehnung: 6·21 Cc.				

Volumen des freigewordenen Sauerstoffes (aus 4 und 9): 12·70 Cc.

Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1: 2·05.

2.

Das aus einer frisch hergestellten Mischung in derselben Weise entwickelte Gas wurde während 3 Stunden durch die Röhren geleitet.

Temperatur des Wassers beim Schliessen der Hähne des Explosionsrohrs: 16·6°C, des Absorptionsrohrs: 14·6°C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760mm Druck.
1. Anfangsvolumen (trocken) . . .	39·19	744·2	16·6°	36·17
2. Nach der Explosion (feucht) . .	45·39	744·2	9·9	42·37
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener O + Up (feucht)	12·6	742·2	12·2	11·61
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebenes Cl = 0·018239 Gr. . . .	—	—	—	5·75
5. Gesammtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	13·45
6. Gesammtmenge des Chlors . . .	—	—	—	6·66
Absorptionsversuch.				
7. Anfangsvolumen trocken	36.12	744·2	14·6	33·57
8. U feucht	0.55	744·2	13·2	0·51
9. U in 36·17 Cc. (red).	—	—	—	0.55
Ausdehnung: 6·20 Cc.				

Freigewordener Sauerstoff (aus 4 und 9) = 12·90 Cc.

Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 2·08.

b) Unter Anwendung von arseniger Säure.

1.

Ein Gemisch von 60 Gr. Arsentrioxyd, 80 Gr. Kaliumchlorat, 240 Gr. Salpetersäure (1·33) und 80 Gr. Wasser wurde zur Entwickelung des Gases benützt.

Da das entstandene Gas möglicherweise sehr explosiv sein konnte, wodurch die Röhre bei der Zersetzung gefährdet gewesen wäre, so wurde dasselbe mit Kohlensäure verdünnt. Zur Entwickelung der Kohlensäure wurde eine durch Auskochen von Luft befreite Lösung von Natriumcarbonat benützt, die mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde.

Als Entwickelungsgefäss diente eine etwa 2 Liter fassende, doppelhalsige woulfische Flasche, *Fig. IV.* In den einen Hals derselben wurde ein Scheidetrichter eingepasst, der am unteren Ende ausgezogen war und zum Einfliessenlassen der Säure diente. Im anderen Halse wurde eine weite Glasröhre befestigt, die am oberen Ende mittelst eines Pfropfes verschlossen war, der einen kleinen Waschapparat eingefügt enthielt.

An diese weite Glasröhre ist seitlich eine engere Röhre angeschmolzen, die man in Wasser eintauchen lässt und welche dazu dient, überschäumende Flüssigkeit sowie überschüssiges Gas entweichen zu lassen. Die Kohlensäure wird in das Entwickelungsgefäss eingeleitet.

Die Entwickelung der sogenanten chlorigen Säure beginnt bei etwa 25°C; überschreitet man die Temperatur von 38°C, so finden in Folge der stürmischen Gasentwickelung mehr oder minder heftige Explosionen statt.

Dauer der Gasentwickelung: 2 Stunden.

Temperatur des Wassers beim Schliessen der Hähne des Explosionsrohres: 13·6°C, des Absorptionsrohres: 13·0°C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760^{mm} Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) . . .	39·19	730·8	13·6°	35·90
2. Nach der Explosion (feucht) . .	46.74	730·8	8·7	43·06
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener Sauerstoff + Up (feucht)	13·45	730·5	10	12·32
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebenes Cl = 0.041510 Gr. .	—	—	—	13·10

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760mm Druck
5. Gesammtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	14·69
6. Gesammtmenge des Chlors . . .	—	—	—	15·62
Absorptionsversuch.				
7. Anfangsvolumen (trocken) . . .	36·12	730·8	13·0	33·15
8. U feucht	0·4	730·8	10	0·36
9. U in 35·90 Cc (reduc.)	—	—	—	0·40
Ausdehnung: 7·16 Cc.				

Volumen des freigewordenen Sauerstoffes (aus 4 und 9) : 14·29 Cc.
Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 2·0.

2.

Da nach vorstehender Analyse das Gas eine bedeutende Menge freien Chlors enthalten musste, so wurde bei diesem Versuche eine Verdünnung mit Kohlensäure unterlassen.

Temperatur des Wasserbades: 36°C.

Dauer der Gasentwicklung: 2½ Stunden.

Temperatur des Wassers beim Schliessen der Hähne des Explosionsrohres: 16·1°C, des Absorptionsrohres: 15·2°C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) . . .	36·12	741·7	16·1°	33·29
2. Nach der Explosion (feucht) . .	43·77	741·7	7·9	41·08
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener O + Up (feucht)	14·2	741·7	9·4	13·24
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Chlor = 0·063837 gr.	—	—	—	20·14
5. Gesammtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	16·04
6. Gesammtmenge des Chlors . . .	—	—	—	24·85
Absorptionsversuch.				
7. Anfangsvolumen trocken	38·99	741·7	15·2	36·03
8. U (reduc.)	0·6	741·7	8·8	0·56
9. U in 33·29 Cc (reduc.)	—	—	—	0·52
Ausdehnung: 7.79 Cc.				

Volumen des freigewordenen Sauerstoffes (aus 4 und 9 berechnet): 15·52 Cc.
Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1:1·99.

III. Gas dargestellt nach Carius (Brandau).

Brandau gibt für die Darstellung der sogenannten chlorigen Säure folgende Vorschrift:

„Man löst in gelinder Wärme 10 Theile reines Benzol in 100 Theilen Schwefelsäurehydrat, verdünnt mit 100 Theilen Wasser und bringt hiezu nach dem Erkalten 12 Theile zerriebenes reines chlorsaures Kalium."

Bei Anwendung von 30—40 Gr. Kaliumchlorat und den entsprechenden Mengen von Benzol und Schwefelsäure dauerte die Gasentwickelung etwa $2\frac{1}{2}$—3 Stunden.

Bei stundenlangem Erwärmen auf 50°C ist die Gasentwickelung so gering, dass in der Minute höchstens eine Gasblase den Waschapparat durchstreicht. Soll dieselbe regelmässig und nicht allzu langsam stattfinden, so ist es nöthig, das Entwickelungsgefäss auf 65—70 C zu erwärmen.

Die Menge des unabsorbirbaren Gases ist in diesem und dem folgenden Versuche eine bedeutend grössere als in den vorhergehenden, da in Folge der höheren Temperatur ein Theil der sogenannten chlorigen Säure zersetzt wird. [1])

Temperatur des Wassers beim Schliessen der Hähne des Explosionsrohres: 15·6°C, des Absorptionsrohres: 14·8°C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760^{mm}. Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) . . .	39·19	732·5	15·6°	35·73
2. Nach der Explosion (feucht) . .	45·54	732·5	9·9	41·83
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener O + Up	13·25	732·0	11	12·11
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr verbliebenes Chlor = 0.01981 Gr.	—	—	—	6·25
5. Gesammtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	14·08
6. Gesammtmenge des Chlors . . .	—	—	—	7·26

[1]) Das unabsorbirbare Gas besass die Eigenschaft, einen glimmenden Spahn zu entzünden, war also der Hauptmenge nach Sauerstoff.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760mm Druck
Absorptionsversuch.				
7. Anfangsvolumen (trocken) . . .	36·12	732·5	14·8	33·02
8. U feucht	2·2	732·5	10·7	2·01
9. U in 35·73 Cc (reduc.)	—	—	—	2·18
Ausdehnung: 6·10 Cc.				

Volumen des freigewordenen Sauerstoffes (aus 4 und 9): 11·90 Cc.

Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1:1·95.

2.

Das bei 64°—66° entwickelte Gas wurde während 2 Stunden durch die Röhren geleitet.

Temperatur des Wassers beim Schliessen der Hähne des Explotionsrohres: 14·7°C, des Absorptionsrohres: 13·8°C.

	Volum.	Druck	Temp.	Volum. bei 0° u. 760mm Druck
1. Anfangsvolumen (trocken) . . .	38·99	726·7	14·7°	35·38
2. Nach der Explosion (feucht) . .	46·99	726·7	2·6	44·17
3. Nach der Messung der Ausdehnung im Explosionsrohr zurückgebliebener Sauerstoff + Up (feucht) .	16·55	725·9	3·8	15·46
4. Nach der Messung der Ausdehnung im Eplosionsrohr verbliebenes Chlor = 0·026415 Gr.	—	—	—	8·33
5. Gesammtmenge des freigewordenen O + U	—	—	—	18·64
6. Gesammtmenge des Chlors . . .	—	—	—	10·41
Absorptionsversuch.				
7. Anfangsvolumen trocken	36·12	726·7	13·8	32·78
8. U (feucht)	1·6	725·9	3·8	1·49
9. U in 35·58 Cc (reduc.)	—	—	—	1·60
Ausdehnung: 8·79 Cc.				

Volumen des freigewordenen Sauerstoffes (aus 4 und 9): 17·04 Cc.

Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1:1·94.

In der nachfolgenden Tabelle sind die bei den angeführten Analysen erhaltenen Zahlen für das Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen zusammengestellt.

Gas dargestellt nach der Methode von:		Versuchs-Nummer.	Verhältniss der Ausdehnung zum Volumen des freigewordenen Sauerstoffes.
I. Schiel		1	1 : 1·99
		2	1 : 2·10
II. Millon	*a*	1	1 : 2·05
		2	1 : 2·08
	b	1	1 : 2·00
		2	1 : 1·99
III. Carius (Brandau)		1	1 : 1·95
		2	1 : 1·94

Das Chlortrioxyd müsste beim Zerfalle eine Ausdehnung von 2 auf 5 Volumen erfahren, das Verhältniss der Ausdehnung zum Volumen des freigewordenen Sauerstoffes demnach 3 : 3 = 1 : 1 sein.

Aus meinen Versuchsresultaten ergeben sich jedoch Zahlen, die vom Verhältniss 1 : 2 nur sehr wenig abweichen; die gefundene Sauerstoffmenge ist also, die Ausdehnung = 1 gesetzt, doppelt so gross wie jene, die sich bei der Zersetzung des Chlortrioxydes ergeben müsste.

Das aus meinen Versuchen hervorgehende Verhältniss der Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen = 1 : 2 kommt unter den Sauerstoffverbindungen des Chlors nur der Unterchlorsäure zu, und es ist daher in allen von mir untersuchten, früher als Chlortrioxyd bezeichneten Gasen der Sauerstoff mit dem Chlor zur Unterchlorsäure verbunden vorhanden.

Mit Berücksichtigung dieser Thatsache lässt sich nun auch die Zusammensetzung der auf verschiedene Weise erhaltenen Gase berechnen.

In den folgenden Tabellen ist der Unterchlorsäuregehalt dem Volumen des Sauerstoffes gleich gesetzt, das freie Chlor aus der Differenz des Gesammtvolumens des Chlors und dem halben Volumen des Sauerstoffs, die Kohlensäure aus der Differenz des Gesammtvolumens des Gases und der Summe der darin bestimmten Volumina von Sauerstoff, von freiem Chlor und von unabsorbirbarem Gas berechnet.

I. Gas dargestellt nach Schiel.

Zusammensetzung.	1		2	
	In 36·07 Cc.	in 100 Volum.	in 36·18 Cc.	in 100 Volum.
Unterchlorsäure .	15·91	44·11	13·71	37·89
Freies Chlor . .	2·02	5·60	3·73	10·31
Unabsorbirbares Gas	0·60	1·66	0·55	1·52
Kohlensäure . .	17·54	48·63	18·19	50·28

II. Gas dargestellt nach Millon.

A.

Zusammensetzung.	1		2	
	In 35·63 Cc.	in 100 Volum.	in 36·17 Cc.	in 100 Volum.
Unterchlorsäure .	12·71	35·67	12·90	35·61
Freies Chlor . .	0·16	0·45	0·21	0·61
Unabsorbirbares Gas	0·50	1·37	0·55	1·52
Kohlensäure . .	22·27	62·51	22·51	62·26

B.

Zusammensetzung.	1		2	
	In 35·90 Cc.	in 100 Volum.	in 33·29 Cc.	in 100 Volum.
Unterchlorsäure .	14·29	39·80	15·52	46·62
Freies Chlor . .	8·38	22·34	17·09	51·34
Unabsorbirbares Gas	0·40	1·11	0.52	1·56
Zugeleitete Kohlensäure . . .	12·83	35·75	—	—

III. Gas dargestellt nach Carius (Brandau).

Zusammensetzung.	1		2	
	In 35·73 Cc.	in 100 Volum.	in 35·38 Cc.	in 100 Volum.
Unterchlorsäure .	11·90	33·31	17·04	48·16
Freies Chlor . .	1·31	3·70	1·89	5·34
Unabsorbirbares Gas (freier Sauerstoff)	2.18	6·10	1·60	4·52
Kohlensäure . .	20·34	56·89	14·85	41·98

Das Verhältniss des Volumens der Unterchlorsäure zum Volumen des freien Chlors stellt sich in folgender Weise dar:

Versuch.			ClO_2 : Cl.
I. Schiel		1	100 : 12·7
		2	100 : 27·2
II. Millon . .	*a*	1	100 : 1·3
		2	100 : 1·6
	b	1	100 : 59·3
		2	100 : 110·1
III. Carius (Brandau)		1	100 : 11·1
		2	100 : 11·1

Wie die letzte Tabelle zeigt, ist die Menge des freien Chlors eine sehr variable.

Das in Versuch II. *a.* 1 und 2 untersuchte Gas erwies sich als nahezu reine Unterchlorsäure (von der Kohlensäure abgesehen), während das in Versuch II. *b.* 2 analysirte Gas mehr Chlor als Unterchlorsäure enthielt.

Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, dass die nach den Methoden von Millon, von Schiel und von Brandau erhaltenen und als Chlortrioxyd bezeichneten Gase Gemische von Unterchlorsäure mit wechselnden Mengen Chlor respective freiem Sauerstoff sind.

Mit der Zusammenstellung dieser Arbeit beschäftigt, wurde ich durch eine in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (Band 14, pag. 304) erschienene Abhandlung von Krutwig „Ueber

Einwirkung von Chlor auf anorganische Silbersalze“ auf eine vor einiger Zeit von Spring [1]) ausgeführte Untersuchung aufmerksam gemacht, die mir früher entgangen war.

Spring glaubt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Perchlorsäure ($HClO_4$) und bei der Zersetzung von Silberchlorat durch Chlor das Anhydrid der chlorigen Säure erhalten zu haben.

Die beim Erwärmen von Phosphorpentachlorid und Perchlorsäure auf 60°C erhaltenen Gase fing er bei einem Versuche in Wasser, bei einem andern in Kalilauge auf.

Die wässerige Lösung soll Chlor, chlorige Säure und unterchlorige Säure, letztere in vorwaltender Menge enthalten haben. Beim Einleiten des Gases in Kalilauge soll Chlorkalium, Kaliumhypochlorit, Kaliumchlorit und Kaliumchlorat entstanden sein.

Weder die eine noch die andere dieser Angaben ist durch analytische Belege unterstützt.

Chlorgas wirkt nach Spring schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Silberchlorat ein, wobei ein grünlich gelb gefärbtes Gas entsteht, das den Geruch des Chlortrioxydes besitzen soll. Die wässerige Lösung desselben wurde erwärmt, das hiebei entweichende Gas erst über Calomel geleitet, um es vom beigemengten Chlor zu befreien und dann in einer gewogenen Menge Kalilauge aufgefangen.

Die hiebei entstandene Verbindung wurde mittelst schwefeliger Säure reducirt und die gebildete Salzsäure bestimmt. Aus der Gewichtszunahme der Kalilauge und der Menge des gefundenen Chlors ergab sich für das absorbirte Gas die Zusammensetzung Cl_2O_3.

Da Spring's Schlüsse auf der nicht ganz wahrscheinlichen Voraussetzung beruhen, dass dem Gasgemenge der Gesammtgehalt an freiem Chlor durch Calomel entzogen worden sei, so erscheint eine Untersuchung des von Spring dargestellten Gases nach den hier befolgten Methoden nothwendig und beabsichtige ich dieselbe demnächst auszuführen.

[1]) Bulletin de l'académie royale de Belgique 2me Serie, Tome XXXIX. 1875.

Ueber einige Salze der chlorigen Säure.

Nachdem durch die angeführten Versuche erwiesen war, dass das Chlortrioxyd bis jetzt nicht erhalten wurde, war es von Interesse, Millon's Angaben über die Salze der chlorigen Säure zu prüfen.

Wird eine Lösung von Unterchlorsäure in Wasser mit einer genügenden Menge von Kalilauge versetzt, so färbt sich dieselbe erst gelbroth, nach einiger Zeit jedoch tritt Entfärbung ein.

Martens[1]), der diesen Versuch zuerst anstellte, glaubte auf diesem Wege zu Salzen der Unterchlorsäure gelangen zu können, Millon[2]) wies jedoch nach, dass hiebei chlorsaures und chlorigsaures Kalium entstehe.

Als Letzterer zur Darstellung des vermeintlichen Anhydrides der chlorigen Säure Methoden gefunden hatte, stellte er eine Reihe von Salzen dieser Säure dar. Vom Baryum-, Strontium-, Blei- und Silbersalz führte er auch Metallbestimmungen aus.

Schiel (l. c.) hat das Bleisalz, sowie Doppelsalze (?) von chlorigsaurem Blei mit Bleichlorid und Bleioxychlorid dargestellt und für die letzteren aus den Resultaten seiner Analysen die Formeln

$$2\,Pb(ClO_2)_2 . PbCl_2 \text{ und } 6\,Pb(ClO_2)_2 . 4\,PbCl_2 . PbO$$

aufgestellt.

Während Millon die zur Darstellung der Salze erforderliche (vermeintliche) chlorige Säure aus Kaliumchlorat, Salpetersäure und Weinsäure erzeugte, benützte Schiel statt letzterer hierzu Rohrzucker. Auf ersterem Wege erhält man, wie oben dargethan wurde, neben Kohlensäure und geringen Mengen Sauerstoffes fast reine Unterchlorsäure. Schiel's Darstellungsweise liefert jedoch ein Gas, das bedeutende Mengen freien Chlors enthält, welchem möglicherweise die von ihm beschriebenen Doppelverbindungen ihre Entstehung verdanken.

Zur Darstellung der Unterchlorsäure benützte ich die von Schacherl[3]) modificirte Calvert'sche Methode, da das hiebei entstehende Gas ($xClO_2 + yCO_2$) kein freies Chlor enthält.

Um die zur Zersetzung nöthige Menge von Kaliumhydroxyd annähernd bestimmen zu können, schien es wünschenswerth, den Gehalt einer Lösung an Unterchlorsäure zu kennen.

Da die Jodtitrirung hierzu nicht anwendbar ist, Calvert Davies Methode[4]) zu wenig rasch zum Ziele führt, so versuchte ich diese Bestimmung mittelst Chamäleon auszuführen.

[1]) Annales de Chimie et Phys. T. LXI., pag. 293.
[2]) Annales de Chimie et Phys. III. S., T. VIII., pag, 298.
[3]) Annalen d. Chem. 204, 75.
[4]) Annalen d. Chem. 110.344.

In einen mit eingeriebenem Stöpsel versehenen Kolben wird ein bestimmtes Volumen von mit Schwefelsäure versetzter Eisenvitriollösung, deren Titer unmittelbar vorher bestimmt wird, hineingebracht und dann eine gemessene Menge frisch bereiteter Unterchlorsäure einfliessen gelassen, mit der Vorsicht, dass man die Spitze der Pipette ganz nahe an die Oberfläche der Flüssigkeit bringt. Der Kolben wird sodann rasch verschlossen und nun etwa 20 Minuten sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit ist der Inhalt desselben vollkommen geruchlos geworden und es wird nun nach dem Verdünnen mit Wasser der Ueberschuss des Eisens mit Chamäleon bestimmt.

Da gesättigte Lösungen von Unterchlorsäure sehr viel Gas abdunsten lassen, wodurch Fehler verursacht werden könnten, so ist es zweckmässig, gemessene Volumina derselben mit bestimmten Mengen Wassers zu versetzen und diese verdünnten Lösungen zur Titrirung zu verwenden.

Wirkt Unterchlorsäure auf eine Eisenoxydullösung ein, so findet die Umsetzung im Sinne folgender Gleichung statt:

$$10\,FeSO_4 + 5\,H_2SO_4 + 2\,ClO_2 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,HCl + 4\,H_2O.$$

Bezeichnet man mit x die Anzahl der Cc Chamäleon, welche dem ganzen zur Anwendung kommenden Eisen entsprechen würden, mit y jene, welche nach dem Zusatze der Unterchlorsäure bis zum Erscheinen der Endreaction verbraucht werden, so entspricht der Oxydationswerth der Unterchlorsäure (x—y) Cc Chamäleonlösung.

Sei α der Titer der auf Eisen gestellten Permanganatlösung, so wird, da nach vorstehender Gleichung 10 Fe durch 2 ClO_2 vollkommen oxydirt werden, das Gewicht z der Unterchlorsäure aus folgender Gleichung gefunden:

$$10\,Fe : 2\,ClO_2 = (x-y)\alpha : z$$

$$z = (x-y)\alpha \cdot \frac{ClO_2}{5\,Fe} = (x-y)\alpha \cdot \frac{67{\cdot}5}{280}$$

$$z = (x-y)\alpha \cdot 0.234107.$$

Um die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, wurden Unterchlorsäurelösungen verschiedener Concentration auf ihren Oxydationswerth und den Chlorgehalt untersucht.

Letzteren kann man in derselben Flüssigkeit, die mit Chamäleon titrirt wurde, bestimmen, indem man die Rothfärbung mit einem Tropfen Eisenoxydullösung entfernt und dann unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln das Chlor entweder ausfällt oder titrirt

	Unterchlorsäurelösnng in Cc.	Zugesetzte Eisenvitriollösung in Ce.	DemEisen entspr. Cc Chamäleonlösung.	Zurücktitrirt Cc Chamäleonlsg.	Ag Cl in Gr.
1	25	26	66·87	16·6	0·2196
2	25	55	141·24	24·4	0·5146
3	25	25	63·80	18·2	0·2022

1 Cc Permanganatlösung entspricht 0·008533 Gr. Fe.

Aus diesen bei den Versuchen erhaltenen Zahlen lassen sich die in der folgenden Tabelle vorkommenden berechnen:

	Unterchlorsäurelösung in Cc.	Chlorgehalt in Gr.	[1])Sauerstoffgehalt gef. in Gr.	Sauerstoff berechnet aus dem Chlorgehalt.	Verhältniss von Cl : O =
1	25	0·05433	0·04905	0·04898	1 : 1·97
2	25	0·1273	0·11390	0·11472	1 : 1·99
3	25	0·05002	0·04447	0·04450	1 : 2·00

Wie aus diesen Resultaten hervorgeht, ist die angewendete Methode hinlänglich genau; sie kommt darin der von Calvert und Davies gleich, übertrifft letztere jedoch in Bezug auf Bequemlichkeit und Geschwindigkeit der Ausführung.

Chlorigsaures Kalium.

Zur Darstellung des chlorigsauren Kali's wurde die sorgfältig vor dem Lichte geschützte Unterchlorsäurelösung mit der nöthigen Menge chlorfreier Kalilauge versetzt und nach erfolgter Entfärbung im Vacuum bei einer Temperatur von 45°—50°C. eingedampft, bis eine Ausscheidung von chlorsaurem Kali erfolgte.

Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, die Mutterlauge sodann mit Alkohol versetzt, um das kohlensaure Kalium abzuscheiden, die alkoholische Flüssigkeit im Vacuum verdunstet und fractionirt krystallisirt. Die 2. Fraction wurde zur Analyse benützt. [2])

[1]) Die hier eingefügten Zahlen entsprechen nur $^4/_5$ des Oxydationswerthes.

[2]) Bei der ersten Darstellung des Salzes, die ich in einer anderen Weise vornahm, erhielt ich (beim langsamen Krystallisiren) wohl ausgebildete monokline Krystalle, deren Kaliumgehalt 36·46% betrug, leider genügte die Menge desselben nicht mehr zur Chlor und Sauerstoffbestimmung.

Das chlorigsaure Kali krystallisirt in dünnen Nadeln, es zerfliesst bei längerem Stehen an der Luft. Seine Lösung gibt mit löslichen Blei- und Silbersalzen sofort gelbe Niederschläge.

I. 0·2265 Gr. Substanz gaben 0·1855 Gr. K_2SO_4.
II. 0·2653 „ „ „ 0·3549 „ AgCl,
III. 0·1036 „ „ entsprachen 74 Cc Permanganatlösung vom Titer 0·002901 Fe.

Gefunden in 100 Theilen:

K	36·76
Cl	33·10
O	29·60

Berechnet für $KClO_2$ in 100 Theilen:

K	36·68
Cl	33·30
O	30·02

Chlorigsaures Silber.

Die von den Krystallen des Kaliumchlorites abfiltrirte Mutterlauge wurde mit Sibernitrat gefällt, der entstandene Niederschlag, welchem Silberoxyd beigemengt war, von der Flüssigkeit abgesaugt, ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das chlorigsaure Silber scheidet sich in gelben oder grünlichgelben Schuppen aus.

Längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, färbt es sich weiss und ist dann in heissem Wasser nur mehr theilweise löslich.

Mit Schwefelblumen versetzt und auf einem Uhrschälchen mittelst eines Glasstabes verrieben, erfolgt, wie schon Millon beobachtet hat, Entzündung des Gemenges.

Schwefelige Säure wandelt es rasch in Chlorsilber um; mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, entwickelt es ein Gas, das Farbe und Geruch der Unterchlorsäure besitzt.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes wurde das Salz im Porzellantiegel mit verdünnter Salzsäure versetzt und sehr vorsichtig erwärmt, wiederholt Salzsäure zugefügt, zur Trockene verdampft und der Rückstand geschmolzen.

Um das Chlor zu bestimmen, wurde das Salz mit schwefeliger Säure erwärmt und das ausgeschiedene Chlorsilber in bekannter Weise behandelt.

Die Sauerstoffbestimmung geschah in der Art, dass eine abgewogene Menge des Salzes in einem verschliessbaren Kolben mit einer

angesäuerten Eisenvitriollösung von bekanntem Werthe etwa 15 Min. digerirt und dann der Ueberschuss des Eisens mit Chamäleon zurückgenommen wurde.

I. 0·3565 Gr. Substanz gaben 0·2900 Gr. AgCl.
II. 0·2276 „ „ „ 0·1851 „ „
III. 0·4214 „ „ „ 0·3409 „ „
entsprechend 0·0833 „ Chlor,
IV. 0·2166 Gr. Substanz entsprachen 26·0 Cc Permanganatlösung vom Titer 0·0105845 Fe.

Gefunden in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Ag	61·20	61·20	—	—
Cl	—	—	20·04	—
O	—	—	—	18·15

Berechnet für $AgClO_2$ in 100 Theilen:

Ag	61·53
Cl	20·22
O	18·25

Chlorigsaures Blei.

Wird die mit Kalilauge zersetzte Lösung der Unterchlorsäure mit essigsaurem Blei und geringen Mengen Essigsäure versetzt, so beginnt in kurzer Zeit die Ausscheidung des Bleichlorites.

Nach dem Absaugen der Mutterlauge hat man den Rückstand nur einige Male mit heissem Wasser auszuwaschen um das Salz in vollkommen reinem Zustande zu erhalten.

Es bildet ebenfalls gelbe oder grünlichgelbe Schuppen; in heissem Wasser in geringer Menge löslich, scheidet es sich beim Erkalten der Lösung in kleinen, glänzenden, gelben Nadeln aus.

Gegen Schwefel, Schwefelsäure und beim Erwärmen verhält es sich so wie das Silbersalz; es erleidet auch wie dieses im Sonnenlichte eine allmälige Zersetzung. Mengt man es mit überschüssiger trockener Soda und erwärmt das Gemenge, so entwickelt sich ein Gas, welches Farbe und Geruch der Unterchlorsäure zeigt.

In concentrirter Kalilauge ist das chlorigsaure Blei vollkommen löslich; wird diese Lösung mit schwefeliger Säure übersättigt und erwärmt, so scheidet sich alles Blei als Bleisulfat aus.

Im Filtrate kann nach dem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure und dem Verjagen der schwefeligen Säure das Chlor als Chlorsilber gefällt werden.

Die Sauerstoffbestimmung geschah in der schon beim Silbersalze erwähnten Weise, jedoch in alkalischer Lösung, die erst unmittelbar vor dem Zufügen der Chamäleonflüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert wurde.

I. 0·3000 Gr. Substanz gaben 0·2660 Gr. $PbSO_4$
II. 0·328 „ „ „ 0·2905 „ $PbSO_4$
III. 0·2977 „ „ „ 0·2520 „ AgCL
IV. 0·1031 „ „ entsprachen 12·90 Cc Chamäleonflüssigkeit vom Titer 0·0105845 Gr. Fe.

Gefunden in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Pb	60·57	69·51	—	—
Cl	—	—	20·90	—
O	—	—	—	18·90

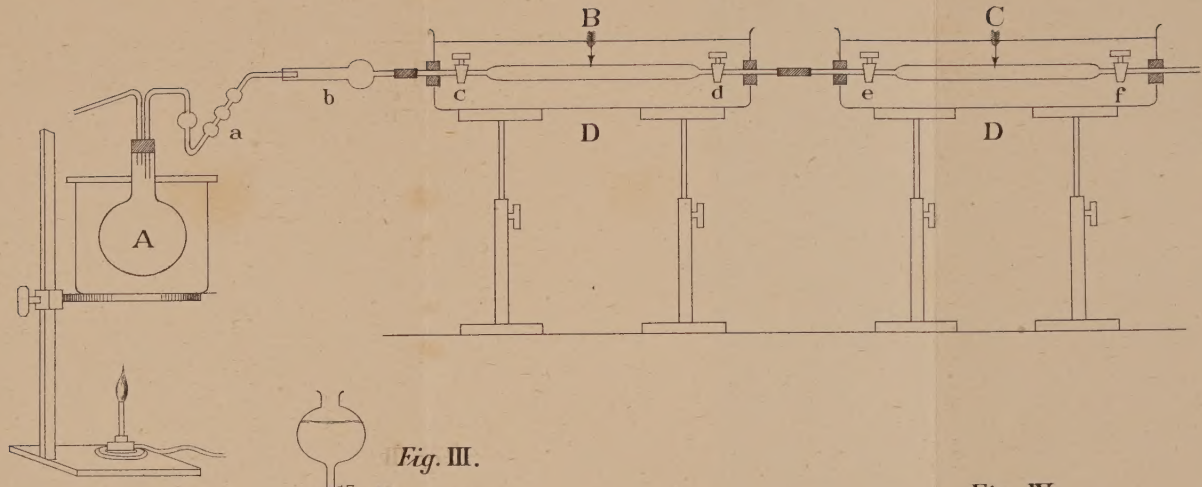
Berechnet für $Pb(ClO_2)_2$ in 100 Theilen:

Pb	60·52
Cl	20·77
O	18·71

Da Milion die Baryum- und Strontiumverbindungen der chlorigen Säure als sehr leicht löslich bezeichnet, die Chlorate dieser Metalle aber auch leicht löslich sind, so schien eine vollkommene Trennung dieser Verbindungen kaum zu erzielen und es wurde daher die Darstellung von Baryum- und Strontiumchlorit unterlassen. Obwohl bis jetzt weder das Chlortrioxyd noch die demselben entsprechende Säure im freien Zustande bekannt ist, so ist doch, wie aus der neuerlichen Untersuchung der Kalium-, Blei- und Silbersalze hervorgeht, die Existenz der chlorigsauren Salze nicht zu bezweifeln.

Den auf die chlorigsauren Salze bezüglichen Theil dieser Untersuchung habe ich in Gemeinschaft mit Freiherrn v. Hayn ausgeführt.

Fig. I.



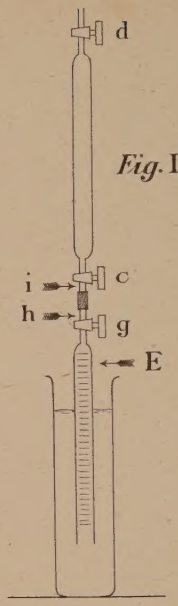


Fig. II.

Fig. III.

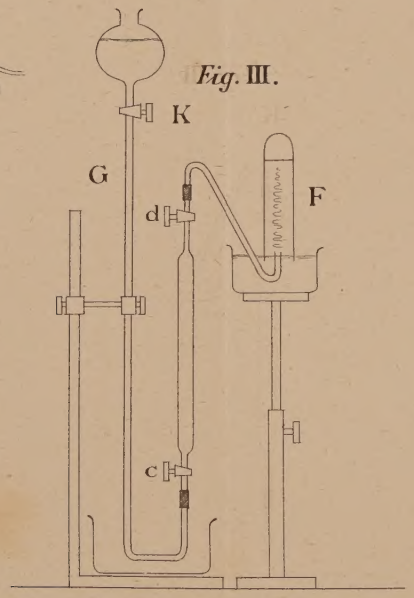
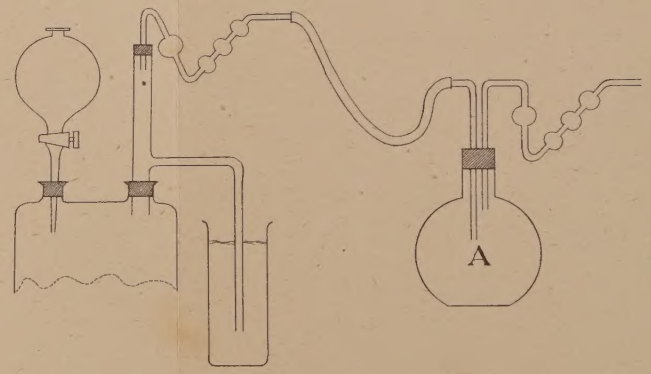



Fig. IV.